

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
08.09.1999 Patentblatt 1999/36

(51) Int Cl.⁶: **C23C 8/36, C23C 8/38**

(21) Anmeldenummer: **95109082.8**

(22) Anmeldetag: **13.06.1995**

(54) **Verfahren zum Aufkohlen von Bauteilen aus kohlungsfähigen Werkstoffen mittels einer impulsförmig betriebenen Plasma-entladung**

Process for carburizing carburisable work pieces under the action of plasma-pulses

Procédé pour la carburation de pièces carburables par des impulsions à plasma

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE FR GB IT LI SE

(30) Priorität: **06.08.1994 DE 4427902**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.02.1996 Patentblatt 1996/06

(73) Patentinhaber: **ALD Vacuum Technologies GmbH**
63526 Erlensee (DE)

(72) Erfinder:
• **Schnatbaum, Frank, Dr.**
D-38104 Braunschweig (DE)

• **Melber, Albrecht, Dr.**
D-64287 Darmstadt (DE)

(74) Vertreter: **Zapfe, Hans, Dipl.-Ing.**
Postfach 20 01 51
63136 Heusenstamm (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
DE-A- 2 842 407 DE-A- 4 003 623
DE-A- 4 238 993 FR-A- 2 708 624
US-A- 2 946 708 US-A- 4 406 765

• **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 14, no. 342**
(C-0743), 24.Juli 1990 & JP-A-02 125856
(SHINDENGEN ELECTRIC MFG), 14.Mai 1990,

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

B Beschreibung

[0001] Die Erfindung ein Verfahren zum Aufkohlen von Bauteilen aus kohlungsfähigen Werkstoffen, insbesondere aus Stählen, mittels einer impulsförmig betriebenen Plasmaentladung in einer kohlenstoffhaltigen Atmosphäre bei Drücken zwischen 0,1 und 30 mbar und bei Impulsspannungen zwischen 200 und 2000 Volt, vorzugsweise zwischen 300 und 1000 Volt.

[0002] Bei einem derartigen, durch die EP 0 552 460 A1 bekannten Verfahren beträgt die an den Elektroden, die aus mindestens einer vorrichtungsseitigen Elektrode einerseits und aus den Bauteilen bzw. der Halterung für die Bauteile andererseits bestehen, anliegende Spannung in den sogenannten Impulspausen Null, d.h. das Verfahren wird ohne eine sogenannte Grundspannung betrieben.

[0003] Zu den kohlungsfähigen Werkstoffen gehören außer eisenhaltigen Werkstoffen auch Nichteisenwerkstoffe wie beispielsweise Titan.

[0004] Beim Aufkohlen von Bauteilen aus Stahl in einer impulsförmig betriebenen Glimmentladung (Plasma) wird zu Beginn der Aufkohlung ein hoher Kohlenstoffstrom eingestellt, damit der Randkohlenstoffgehalt im Bauteil möglichst rasch auf Werte bis knapp unter die Sättigungsgrenze ansteigt. Dadurch wird zu Beginn der Behandlung ein möglichst steiler Kohlenstoffgradient in das Bauteil hinein eingestellt, was sich positiv auf die Eigenschaften der Endprodukte auswirkt.

[0005] Der Kohlenstoffstrom ist von den Plasmaparametern abhängig: Um einen hohen Kohlenstoffstrom zu erzeugen, muß in das Plasma eine entsprechend hohe Plasmaleistung eingebracht werden. Der sich im Plasma einstellende elektrische Strom ist dabei während eines Impulses abhängig von der Größe der Oberfläche der zu behandelnden Bauteile und erreicht dabei üblicherweise Größenordnungen von 25 A/m² Oberfläche. Für die Behandlung großer Chargen ist es daher notwendig, Generatoren mit Pulsleistungen von mehr als 200 A bei Spannungen zwischen 500 und 1000 Volt einzusetzen. Die entsprechenden Leistungen müssen dabei im Bereich zwischen etwa 10 und 100 µs geschaltet werden. Generatoren mit derartigen Leistungen sind serienmäßig nicht verfügbar; es handelt sich um aufwendige Sonderkonstruktionen.

[0006] Durch die DE-PS 601 847 ist es bekannt, beim Vergüten von einzelnen Werkstücken aus Metallen durch Gasdiffusion unter Zusatzbeheizung und impulsförmiger Plasmaeinwirkung die Pausen zwischen den einzelnen Stoßimpulsen so lang zu wählen, mindestens zehnmal so lang wie die Stoßimpulse selbst, daß in der Zwischenzeit eine Entionisierung der Gasstrecke eintreten kann. Infolgedessen muß die Ionisation jedesmal vom Energiepegel Null neu aufgebaut werden. Beispielfähig beträgt die Impulsfrequenz 10 Hz und der mittlere Strom 100 mA.

[0007] Durch die US-PS 4 490 190 ist es bei Anwendung einer herkömmlichen Zusatzbeheizung der Werk-

stücke bekannt, durch eine entsprechend hohe Frequenz kurzzeitiger Impulse und langer Pausendauern ein kaltes Plasma zu erzeugen und dadurch die Heizwirkung des Plasmas von seiner thermochemischen Einwirkung auf die Werkstücke zu entkoppeln. Dadurch soll eine thermische Schädigung der Werkstücke vermieden werden. Maßnahmen zur Erhaltung eines Teils des Ionisationszustandes in den Impulspausen sind jedoch nicht angegeben, so daß eine längere Einwirkungsdauer und/oder eine geringere Eindringtiefe der Gase unterstellt werden kann. Die Größe der Werkstücke oder gar der Charge, die Stromdichte oder der Gesamtstrom sind gleichfalls nicht angegeben.

[0008] Durch die US-A-2 946 708 ist es bekannt, innere Oberflächen von Rohren durch ein Gasentladungsplasma zu nitrieren, gegebenenfalls auch in Anwesenheit von Kohlenstoffionen. Die Erwärmung der Werkstücke auf 500 bis 550°C wird dadurch begrenzt, daß man das Plasma durch Gleichspannungsimpulse alternierender Höhe anregt, die einer konstanten Grundspannung von beispielhaft 400 V überlagert sind und mindestens um 10 % höher sein sollen, als die Grundspannung selbst und bis zum Zehnfachen der Grundspannung betragen können. Eine Spannung von 400 V liegt über der Durchschlagsspannung für das Plasma, und es ist auch nirgends gesagt, daß die Plasmaintensität während der Phasen niedriger Spannung bis auf ein Bereitschaftspotential unterbrochen werden soll. Dem Fachmann ist es bekannt, daß ein Plasma in einem Rohr schwer zu zünden ist. Durch Steigerung der Energie läßt sich dieses Problem zwar lösen, weil das Plasma von den Rohrenden her zunehmend zur Rohrmitte getrieben wird. Dadurch besteht aber die Gefahr einer Überhitzung des Rohrwerkstoffes. Der Autor geht daher zwei Wege: 1. Positionierung eines Drahtes als Gegenelektrode im Rohr und 2. Hineintreiben des Plasmas in das Rohr durch periodische Leistungssteigerung zwischen dem 1,1-Fachen und dem 10-Fachen einer Grundspannung, die aber auch für eine Zündung des Plasmas ausreicht. Die Impulse höherer Spannung sollen dabei wenige Zehntelsekunden betragen und Abstände von 3 bis 5 Sekunden haben. Die Behandlungsdauer liegt zwischen 12 und 30 Stunden. Die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe einer schnelleren Aufkohlung unter Einsatz kleinerer Generatoren wird damit nicht gelöst.

[0009] Durch die nicht vorveröffentlichte FR-A-2 708 624 gehört nur in Frankreich ein Verfahren zum Stande der Technik, auf Werkstücken amorphe diamantartige Überzugsschichten oder solche aus Karbiden des Siliziums und des Germaniums nach einem CVD-Verfahren zu kondensieren, das unter Vakuum und bei Hochfrequenz- oder Mikrowellenanregung betrieben wird. Dabei soll durch eine Pulsation des Stromes durch den Generator dafür Sorge getragen werden, daß das Plasma nur während eines zyklischen Bruchteils der Behandlungsdauer aktiviert wird, um die Härte und die Haftfestigkeit der kondensierten Oberflächenschichten

zu verbessern. Die Hochfrequenz beträgt 13,56 MHz und die Mikrowellenfrequenz 2,45 GHz, die Spannung liegt zwischen 10 und 1000 V und die Werkstücktemperatur zwischen 200 und 500°C bei einem Vakuum zwischen etwa 5×10^{-3} und 1,0 mbar. Bei derartigen Frequenzen entstehen sogenannte "Plasmawolken", in der die Bauteile beschichtet werden. Für solche Abscheidungsverfahren werden sehr hohe Leistungsdichten benötigt, die sehr schnell zu einer Überhitzung der Bauteile führen würden. Da amorphe Schichten oder solche aus Siliziumkarbiden aber nur bei relativ niedrigen Temperaturen entstehen, muß die Energiezufuhr zeitlich "gestreckt" werden, wird die Temperatur zu hoch, dann bilden sich kristalline Schichten. Die Behandlungsdauer wird dabei zyklisch in Perioden der Anregung und Nichtanregung des Plasmas unterteilt, wodurch die Leistung gesteigert werden kann. Diese Leistungssteigerung soll dazu führen, daß das Plasma reich an neutralen Radikalen ist, die eine starke chemische Aktivität besitzen und dadurch die Haftung der Schicht an der Werkstückoberfläche verbessern. Dabei wird die Beschichtung beschleunigt, ohne daß die Temperatur der Substrate unangemessen steigt. Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe, einen Grundwerkstoff durch seine Oberfläche hindurch aufzukohlen und hierbei kleinere Generatoren verwenden zu können, wird durch diesen Stand der Technik gleichfalls nicht gelöst.

[0010] Durch die US-A-4 406 765 ist es bekannt, amorphe siliziumhaltige Halbleiterschichten auf Substraten durch ein Plasma zu erzeugen, das durch Hochfrequenz und eine überlagerte Gleichspannung erzeugt wird. Insbesondere geht es um die Erzeugung von photovoltaischen Zellen. Dabei soll aber die Gleichspannung eine eigenständige Entladung mit einem Neutralisationseffekt erzeugen. d.h., das Potential der Gleichspannung muß über der Durchschlagsspannung liegen, und es ist auch nicht angegeben, daß die Durchschlagsspannung unterschritten werden soll, oder gar Entladungspausen entstehen sollen. Beispielhaft ist eine konstante Grundspannung von -700 V angegeben. Das Unterschreiten der Durchschlagsspannung wird auch durch die Aufgabe ausgeschlossen, daß bei einem Betrieb mit Gleichspannung nur Siliziumpulver entsteht, was ohne die Ausbildung eines Plasmas nicht möglich wäre. Die Schwierigkeiten beruhen darauf, daß Silizium halbleitende Eigenschaften hat. Das bedeutet, sobald sich eine geschlossene Siliziumschicht auf einem Substrat gebildet hat, wird die elektrische Leitfähigkeit der Oberfläche drastisch vermindert. Dies führt dazu, daß sich vor der Oberfläche eine positive Raumladung aufbaut, die die Beschleunigung der Ionen zur Oberfläche behindert. Die Folge davon ist, daß nur noch Siliziumpulver, aber keine fest haltende Siliziumschicht gebildet wird. Um dieses "Hindernis" zu überwinden, wird vorgeschlagen, das Plasma zunächst mittels eines Gleichstromplasmas zu zünden und diesem Gleichstromplasma zusätzliche Spannungspulse zu überlagern. D.h., es werden einem ungepulsten Strom zur Generierung ei-

nes DCPlasmas zusätzliche Strompulse überlagert, um eine Raumladung zu überwinden. Die erfindungsgemäße Aufgabe der Aufkohlung eines Grundwerkstoffs durch dessen Oberfläche hindurch wird durch diesen Stand der Technik weder gelöst noch wird eine solche Lösung nahegelegt, desgleichen nicht die Verwendung kleinerer Generatoren.

[0011] Durch die Zusammenfassung der JP-A-02 125 856 in "Patent Abstracts of Japan" Band 14, Nr. 342, ist es bekannt, bei der Behandlung von Werkstücken eine Glimmentladung anzuwenden, die durch eine Gleichspannung und Folge von überlagerten Rechteckimpulsen angeregt wird. Hierbei soll eine regelbare Grundspannung "Ea" bereits eine Entladung erzeugen, d.h. die Durchschlagsspannung wird bereits durch die Grundspannung deutlich überschritten, der eine Impulsfolge mit der nicht regelbaren Spannung "Eb" überlagert wird. Die Glimmentladung wird durch die Gesamtspannung

[0012] "Ec" = "Ea + Eb" angeregt, d.h. die Leistungsregelung erfolgt ausschließlich über die regelbare Grundspannung. Dieser regelbaren Grundspannung werden nicht regelbare Spannungspulse Eb überlagert, wodurch durch Superposition die "Plasmagesamtspannung" Ec erreicht wird. Der Beschreibung nach lassen sich bei der Pulsspannung weder Frequenz noch Amplitude regeln. Pulsdauer und Pulspause werden vielmehr von der aktuellen Netzfrequenz bestimmt. Hierdurch soll eine Miniaturisierung der Spannungsversorgung erreicht werden. Dabei bleibt jedoch das Problem bestehen, daß jeweils die volle Leistung getaktet wird und keine Impulspausen entstehen.

[0013] Bei dem Verfahren nach der DE-A-28 42 407 wird an das Werkstück eine Basissspannung angelegt, die allein eine Gasentladung verursacht. Dieser Basissspannung wird mittels einer externen Entladung, z.B. durch einen Plasmabrenner, eine zusätzliche Spannung überlagert, um die Ionisierung des Gases zu verstärken. Soweit ein Impulsbetrieb beschrieben ist, handelt es sich um einzelne Störimpulse, die zur Vorionisation oder zu einer weiteren Verstärkung der Ionisation dienen. Eine periodische Unterbrechung der Glimmentladung ist nicht offenbart.

[0014] Durch die DE-A-40 03 623 ist es bekannt, die Spannungsversorgung einer Plasmabehandlungsanlage so zu steuern, daß die Leistung nach einer Aufheizphase allmählich und kontinuierlich zurückgenommen wird, bis ein unterer Schwellenwert für die Spannung unterschritten wird. Alsdann wird automatisch in einen Impulsbetrieb mit Pausen bzw. Ruheintervallen umgeschaltet, wobei die Spannung zunächst weiter sinkt. Es ist jedoch nicht gesagt, daß in den Impulspausen eine Basissspannung aufrechterhalten wird, die knapp unterhalb der Durchschlagsspannung liegt, so daß der Anregungszustand der Ionen weitgehend erhalten bleibt. Vielmehr soll die Spannung allmählich temperaturabhängig wieder so hochgeregelt werden, daß der Betrieb in einem neutralen Bereich stattfindet, der oberhalb des

unteren Schwellenwertes liegt und bei dem Beglimmungsschwierigkeiten nicht merklich auftreten, wohl aber der Impulsbetrieb mit Pausen aufrecht erhalten wird. Beschrieben ist nur das Plasmanitrieren, so daß keine Anregungen gegeben werden, Kohlenwasserstoffe zuzusetzen, die Aufkohlungsgeschwindigkeit zu steigern und die Stromversorgungseinrichtung zu verkleinern.

[0015] Durch die DE-A-42 38 993 C1 ist es bekannt, Werkstücke im ImpulsPlasmatrieb aufzukohlen, ohne daß jedoch in den Impulspausen eine Basisspannung bestehen bleibt.

[0016] Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, höhere Kohlenstoffströme unter Einsatz kleinerer Generatoren zu erzeugen und dadurch die Investitions- und Betriebskosten einer Anlage zur Durchführung des Verfahrens zu reduzieren.

[0017] Die Lösung der gestellten Aufgabe erfolgt bei dem eingangs beschriebenen Verfahren erfindungsgemäß dadurch, daß der Impulsspannung eine ständig anstehende Grundspannung überlagert wird, die unterhalb der Durchschlagsspannung liegt.

[0018] Die Durchschlagsspannung ist diejenige Spannung, bei der unter den gegebenen Parametern in der Vorrichtung ein Plasma gezündet werden kann. Die Einhaltung der erfindungsgemäßen Bedingung läßt sich also dadurch kontrollieren, daß beim Anlegen der Grundspannung an die Elektroden gerade eben keine Zündung eines Plasmas erfolgt.

[0019] Es ist dabei vorteilhaft, wenn für die Grundspannung Werte zwischen 2 % und 35 % der Impulsspannung gewählt werden, insbesondere dann, wenn als Grundspannung eine Gleichspannung mit Werten zwischen 10 und 150 Volt, vorzugsweise zwischen 20 und 100 Volt, gewählt wird.

[0020] Die Impulsfrequenz ist dabei keine allzu kritische Grenze; vorteilhafte Ergebnisse haben sich bei einer Impulsfrequenz von 15 kHz eingestellt.

[0021] Auch das Verhältnis von Impulsdauer t_1 zu Pausendauer t_2 ist wenig kritisch, es kann mit besonderem Vorteil zwischen 4:1 und 1:100 gewählt werden. In besonders zweckmäßiger Weise wird dabei die Impulsdauer zwischen 50 und 200 μ s und die Pausendauer zwischen 500 und 2000 μ s gewählt.

[0022] Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens ergeben sich aus den übrigen Unteransprüchen.

[0023] Eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens, ein Verfahren nach dem Stande der Technik und das erfindungsgemäße Verfahren werden nachfolgend anhand der Figuren 1 bis 4 näher erläutert.

[0024] Es zeigen:

Figur 1 eine schematische Darstellung einer Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens,

Figur 2 ein Diagramm zur Erläuterung eines Impuls-Plasma-Verfahrens nach dem Stande der Technik,

5 Figur 3 ein Diagramm zur Erläuterung des erfindungsgemäßen Impuls-Plasma-Verfahrens und

10 Figur 4 ein weiteres Diagramm mit einer Gegenüberstellung der Verfahren nach dem Stande der Technik und nach der Erfindung.

[0025] Figur 1 zeigt einen Vertikalschnitt durch eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens, deren wesentlicher Teil ein Vakuumofen 1 mit einer Ofenkammer 2 ist, die mit einer Wärmedämmeinrichtung 3 ausgekleidet ist. Vor den Seitenwänden 3a der Wärmedämmeinrichtung 3 befindet sich eine an Masse gelegte Elektrode, die als Anode 4 eines Stromkreises dient. Durch die Ofendecke 2a ist mittels einer Isolierdurchführung 5 eine senkrechte Tragstange 6 hindurchgeführt, die an ihrem unteren Ende einen plattenförmigen, waagrechten Werkstückhalter trägt, der gleichfalls Elektrodenfunktion hat und als Katode 7 dient. Von den auf diesem Werkstückhalter angeordneten Werkstücken 8 ist nur ein einziges dargestellt.

[0026] Die Anode 4 und die Katode 7 sind an eine Stromversorgung 9 angeschlossen, die zur Erzeugung von Spannungsimpulsen für die Bildung des Plasmas dient. Der Stromversorgung 9 ist ein Steuergerät 10 zugeordnet, mit dem die elektrischen Verfahrensparameter für die Beeinflussung des Plasmas einstellbar sind. Insbesondere liefert die Stromversorgung 9 außer den Impulsen auch eine ständig anstehende Grundspannung, die den Impulsen überlagert ist. Sowohl die Höhe der Impulse als auch die Höhe der Grundspannung sind durch das Steuergerät 10 beeinflussbar.

[0027] Katode 7 und Werkstücke 8 sind konzentrisch von einem Widerstandsheizkörper 11 umgeben, der an eine regelbare Stromquelle 12 angeschlossen ist. Die Energiebilanz des Ofens und damit die Werkstücktemperatur wird von den Verlusten einerseits und von der Summe der Energiebeiträge des Plasmas und der Strahlung des Widerstandsheizkörpers andererseits bestimmt.

[0028] In die Ofenkammer 2 mündet eine Versorgungsleitung 13, die mit einer regelbaren Gasquelle 14 verbunden ist und durch die die gewünschten Prozeßgase oder Gasgemische zugeführt werden. Die Gasbilanz wird durch die Gaszufuhr, den Verbrauch durch die Werkstücke und gegebenenfalls Verlustsenken, nicht zuletzt aber durch den Einfluß der Vakuumpumpe 15 bestimmt, die über eine Saugleitung 16 mit der Ofenkammer 2 verbunden ist und auch als Pumpsatz ausgebildet sein kann.

[0029] Im Boden 2b der Ofenkammer 2 befindet sich eine Öffnung 17, die durch einen Absperrschieber 18 verschließbar ist und unter der sich - vakuumdicht an-

geschlossen - ein beheizbarer Flüssigkeitstank 19 mit einer Abschreckflüssigkeit befindet. Über der Öffnung 17 befindet sich in der Katode 7 eine Öffnung 20, durch die die Werkstücke 8 mittels eines nicht gezeigten Manipulators in die Abschreckflüssigkeit abgesenkt werden können. Die Wirkungsweise dieser Vorrichtung ergibt sich aus der allgemeinen Beschreibung und aus dem Ausführungsbeispiel.

[0030] In den Figuren 2 und 3 ist jeweils auf der Abszisse die Zeit t aufgetragen, und zwar kennzeichnet t_1 die Impulsdauer und t_2 die Impulspause. Jedes Diagramm enthält übereinander die jeweilige Impulsspannung U , den während eines Impulses fließenden Strom I und einen Kurvenzug, der den Zustand der Anregung durch Ionisation und Dissoziation und der Abregung durch Rekombination symbolisiert. In Figur 3 ist außer der Impulsspannung auch die Grundspannung dargestellt, die unterhalb der sogenannten Durchschlagsspannung liegt, die durch eine strichpunktierte Linie 21 dargestellt ist.

[0031] Wird gemäß Figur 2 eine gepulste Gleichspannung ohne überlagerte Grundspannung verwendet, so werden während eines Spannungsimpulses Kohlenwasserstoffmoleküle angeregt, die über die Versorgungsleitung 13 zugeführt werden. Diese Kohlenwasserstoffmoleküle werden dissoziiert und ionisiert. In Abhängigkeit von der Höhe der verwendeten Spannung und der Dauer der verwendeten Spannungsimpulse werden die Höhe der Anregung und der Umfang der Dissoziation und Ionisation der Teilchen beeinflusst, und es fließt ein entsprechender Strom I , der durch den mittleren Kurvenzug in Figur 2 angedeutet wird. In der Impulspause, d.h. in dem Zeitraum, in dem keine Spannung anliegt, überwiegen Rekombinationsvorgänge, und die angeregten Spezies fallen auf Energieniveaus zurück, in denen sie weniger oder nicht mehr zum Aufkohlvorgang bzw. zu einem Schichtbildungsvorgang beitragen. Dies geht aus dem oberen Kurvenzug von Figur 2 hervor, bei dem die nahezu mit den Impulspausen t_2 zusammenfallenden Kurvenabschnitte den Wert 0 haben.

[0032] Die Rekombinationsvorgänge und der Rückfall aus energiereichen in energetisch stabilere oder energieärmere Zustände erfordert Zeit. Durch Variation von Spannung und Impulsdauer (entspricht Umfang und Höhe der Anregung, Dissoziation und Ionisation) und Pausendauer (entspricht Rekombination und Abregung) zwischen den Spannungsimpulsen wird der Kohlenstoffstrom gezielt beeinflusst.

[0033] Figur 3 zeigt anhand des unteren Kurvenzuges die erfindungsgemäße Überlagerung einer ständig anstehenden Grundspannung U_g , die unterhalb einer von den gegebenen Prozeßparametern abhängigen Durchschlagsspannung liegt, wie sie durch die Linie 21 angedeutet ist, und einer gepulsten Gleichspannung von mehrfacher Höhe. Dadurch werden die Anregung, Dissoziation und Ionisation sowie die Abregung und Rekombination beeinflusst. Da die ständig anstehende Grundspannung U_g unterhalb der Durchschlagsspan-

nung liegt, fließt während der Impulspause der gepulsten Gleichspannung auch kein Strom, wie sich aus dem Kurvenzug I in Figur 3 ergibt.

[0034] Für die ständig anstehende Grundspannung wird infolgedessen keine Lichtbogen-Erkennungseinrichtung benötigt, da von dieser Grundspannung kein Plasma erzeugt wird. Durch die Grundspannung fallen aber die angeregten Spezies während der Impulspausen der gepulsten Gleichspannung nicht auf derart energiearme Zustände zurück, wie sie in den Impulspausen ohne überlagerte Grundspannung nach dem Stande der Technik (Figur 2) vorhanden sind. Durch die erfindungsgemäße Maßnahme werden die angeregten Spezies in energiereicheren Zuständen gehalten, und aus diesen Zuständen heraus können die besagten Spezies im nachfolgenden Impuls leichter angeregt, ionisiert und dissoziiert werden. Bei gleicher Spannung, Impulsdauer und Pausendauer können damit im Vergleich zum Stande der Technik ohne überlagerte Grundspannung höhere Kohlenstoffströme erzeugt werden, wie dies in Figur 4 dargestellt ist.

[0035] In Figur 4 ist auf der Abszisse der Abstand "T" von der Bauteiloberfläche dargestellt, die mit 0,0 bezeichnet ist. Auf der Ordinate ist der Kohlenstoffgehalt "C" in Prozent angegeben. Die untere Kurve 22 gibt die Verhältnisse bei einer gepulsten Gleichspannung ohne Überlagerung einer Grundspannung wieder, während die Kurve 23 die Verhältnisse bei einer Überlagerung einer gepulsten Gleichspannung mit einer ständig anstehenden Grundspannung wiedergibt. Es wird also sowohl an der Oberfläche als auch bis zu einer Tiefe von 0,5 mm ein deutlich höherer Kohlenstoffgehalt erreicht. Dabei wurden folgende Verhältnisse gewählt: Die gepulste Gleichspannung betrug 600 Volt, das Verhältnis von Impulsdauer t_1 zu Pausendauer t_2 betrug 1:10, und die Höhe der ständig anstehenden Grundspannung betrug 100 Volt.

Beispiel:

[0036] In einer Vorrichtung nach Figur 1 mit einem Nutzvolumen innerhalb des Widerstandsheizkörpers 11 von 0,25 m³ wurde eine Anzahl von zylindrischen Bolzen mit einer Länge von 150 mm und einem Durchmesser von 16 mm aus der Legierung 16MnCr5 während einer Dauer von 120 Minuten einer gepulsten Gleichspannung von 600 Volt und einer Grundspannung von 100 Volt ausgesetzt. Die Impulsdauer betrug $t_1 = 100 \mu s$, die Impulspause beträgt $t_2 = 1000 \mu s$. Die Zusammensetzung des über die Versorgungsleitung 13 zugeführten Gasgemisch betrug 10 Volumenprozent Argon, 10 Volumenprozent Methan und 80 Volumenprozent Wasserstoff. Unter diesen Bedingungen wurde das Ergebnis gemäß der Kurve 23 in Figur 4 erzielt. Will man keinen höheren Kohlenstoffgehalt erzielen, so führt das erfindungsgemäße Verfahren zu einer sehr viel schnelleren Aufkohlung sowohl an der Oberfläche als auch in der Tiefe. Dennoch können kleiner Spannungs- bzw.

Stromquellen eingesetzt werden.

Pat ntsprüche

1. Verfahren zum Aufkohlen von Bauteilen aus kohlungsfähigen Werkstoffen, insbesondere aus Stählen, mittels einer impulsförmig betriebenen Plasmaentladung in einer kohlenstoffhaltigen Atmosphäre bei Drücken zwischen 0,1 und 30 mbar und bei Impulsspannungen zwischen 200 und 2000 Volt, vorzugsweise zwischen 300 und 1000 Volt, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Impulsspannung eine ständig anstehende Grundspannung überlagert wird, die unterhalb der Durchschlagsspannung liegt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß für die Grundspannung Werte zwischen 2 % und 35 % der Impulsspannung gewählt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Grundspannung eine Gleichspannung mit Werten zwischen 10 und 150 Volt, vorzugsweise zwischen 20 und 100 Volt, gewählt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Verhältnis von Impulsdauer t_1 zu Pausendauer t_2 zwischen 4:1 und 1:100 gewählt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Impulsdauer zwischen 50 und 200 μ s und die Pausendauer zwischen 500 und 2000 μ s gewählt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Plasmaentladung in einer Atmosphäre durchgeführt wird, die 2 bis 50 % Argon, 3 bis 50 % gasförmigen Kohlenwasserstoff, Rest Wasserstoff, enthält, jeweils in Volumensprozenten.
7. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Plasmaentladung in einer Atmosphäre durchgeführt wird, die 10 bis 30% Argon, 10 bis 30% gasförmigen Kohlenwasserstoff, Rest Wasserstoff, enthält, jeweils in Volumensprozenten.

Claims

1. Process for carburising assembly components of carburisable materials, in particular steels, by means of a pulselike operated plasma discharge in

a carbon containing atmosphere at pressures between 0.1 and 30 mbar and at pulse voltages between 200 and 2,000 volt, **characterised in that** the pulse voltage is superposed by a constantly applied base voltage which lies below the breakdown voltage.

2. Process according to Claim 1, **characterised in that** values between 2% and 35% of the pulse voltage are chosen as base voltage.
3. Process according to Claim 1, **characterised in that** a direct voltage with values between 10 and 150 volt, preferably between 20 and 100 volt, is chosen as base voltage.
4. Process according to Claim 1, **characterised in that** the ratio of pulse duration t_1 and pause duration t_2 is chosen between 4:1 and 1:100.
5. Process according to Claim 3, **characterised in that** the pulse duration is chosen between 50 and 200 μ s, and the pause duration between 500 and 2000 μ s.
6. Process according to Claim 1, **characterised in that** the plasma discharge is carried out in an atmosphere containing between 2 and 50% Argon, 3 and 50% gaseous hydrocarbon, remainder hydrogen, in volume percent respectively.
7. Process according to Claim 1, **characterised in that** the plasma discharge is carried out in an atmosphere containing between 10 and 30% Argon, 10 and 30% gaseous hydrocarbon, remainder hydrogen, in volume percent respectively.

Revendications

1. Procédé pour la carburation de pièces en matériaux carburables, en particulier en aciers, au moyen d'une décharge à plasma exploitée sous forme d'impulsions dans une atmosphère contenant du carbone à des pressions comprises entre 0,1 et 30mbar et à des tensions d'impulsion comprises entre 200 et 2000 volts, de préférence entre 300 et 1000 volts, caractérisé en ce qu'à la tension d'impulsion est superposée une tension de base appliquée constamment qui est située sous la tension disruptive.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on choisit pour la tension de base des valeurs comprises entre 2 % et 35 % de la tension d'impulsion.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce

que l'on choisit comme tension de base une tension continue ayant des valeurs comprises entre 10 et 150 volts, de préférence entre 20 et 100 volts.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on choisit le rapport de la durée d'une impulsion t_1 à la durée d'une pause t_2 entre 4:1 et 1:100. 5
5. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'on choisit la durée d'une impulsion entre 50 et 200 μ s et la durée d'une pause entre 500 et 2000 μ s. 10
6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la décharge à plasma est réalisée dans une atmosphère qui contient 2 à 50 % d'argon, 3 à 50 % d'hydrocarbure gazeux, le reste étant de l'hydrogène, à chaque fois en pourcentages volumiques. 15
7. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la décharge à plasma est réalisée dans une atmosphère qui contient 10 à 30 % d'argon, 10 à 30 % d'hydrocarbure gazeux, le reste étant de l'hydrogène, à chaque fois en pourcentages volumiques. 20

25

30

35

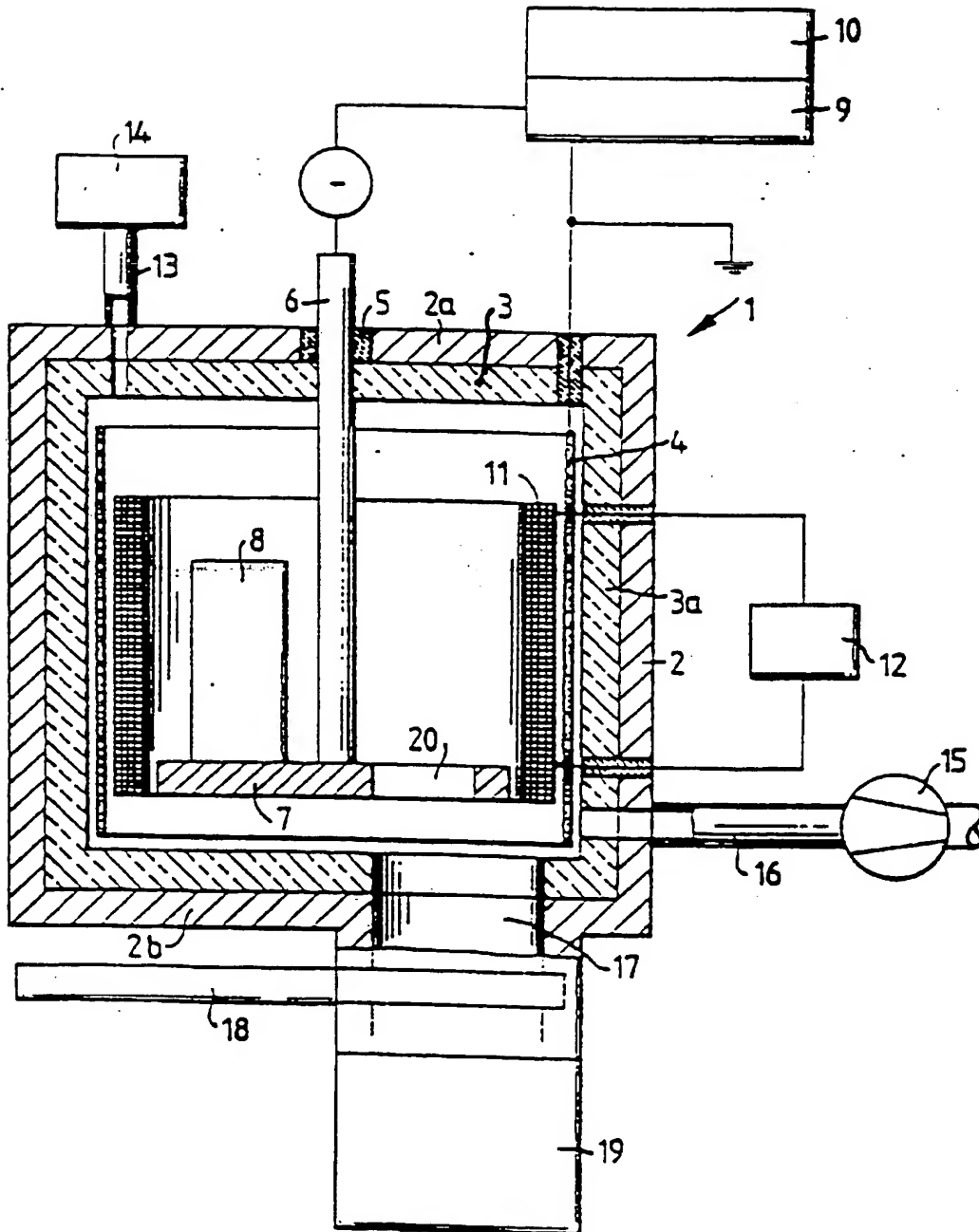
40

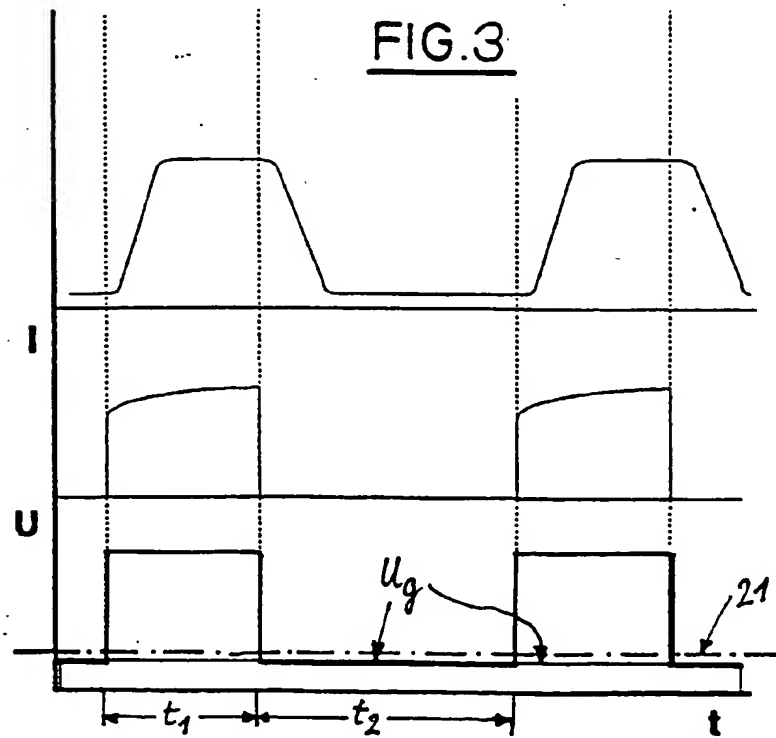
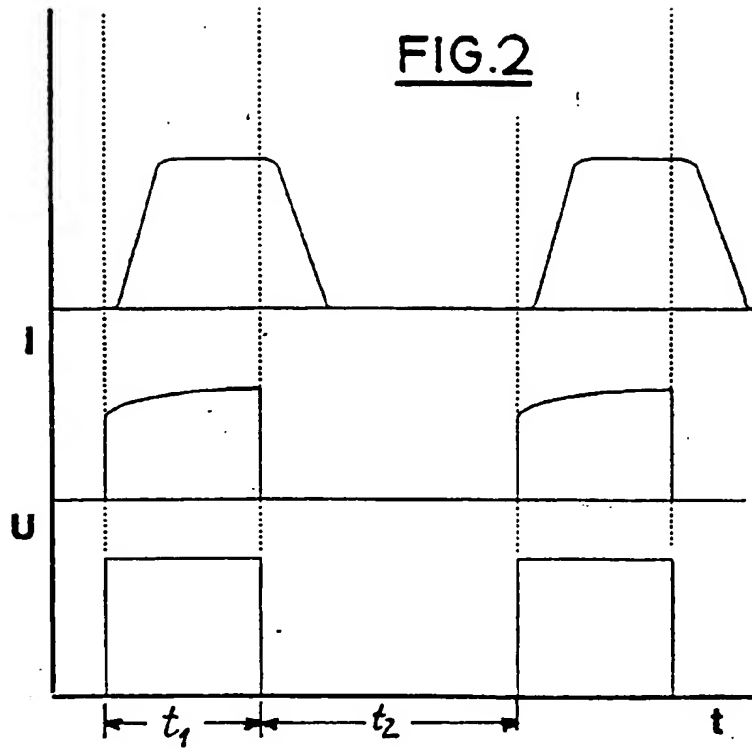
45

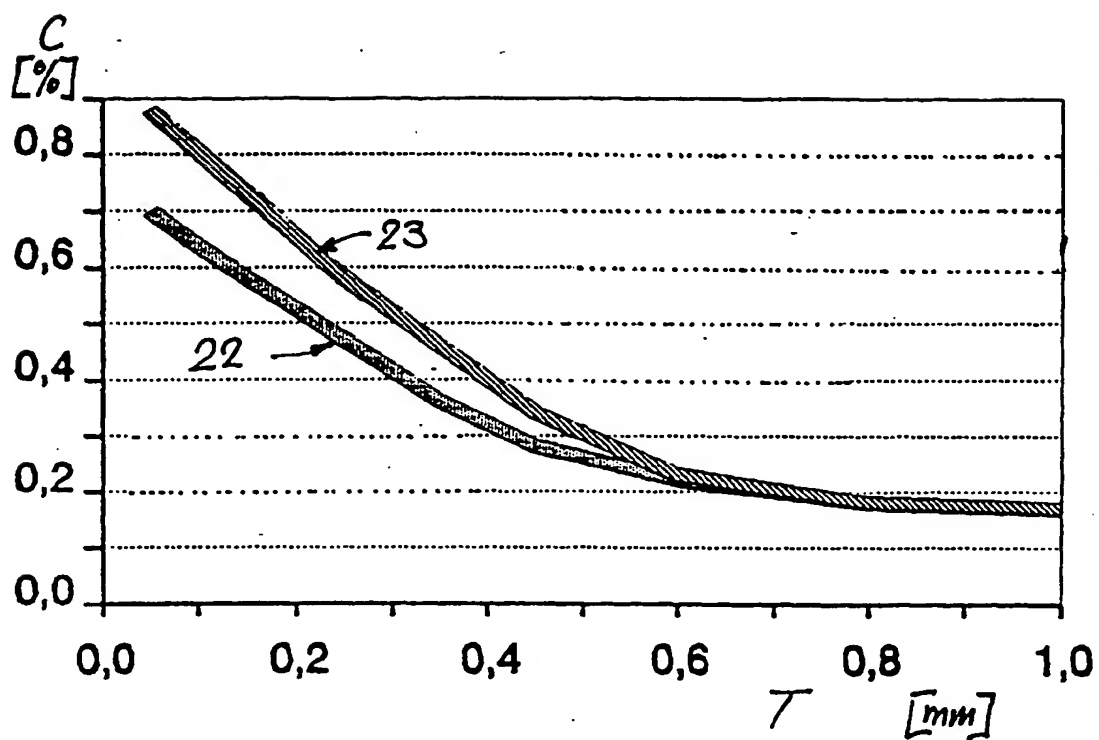
50

55

FIG. 1





FIG.4